

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C04B 22/08, 22/14, 24/04, 24/16		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/18740 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Mai 1998 (07.05.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04647 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Oktober 1996 (25.10.96) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GIULINI CHEMIE GMBH [DE/DE]; Postfach 15 04 80, Giuliani Strasse 2, D-67029 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LUNKENHEIMER, Rudolf [DE/DE]; Rheinblick 26, D-55263 Wackernheim (DE). BREKER, Johannes [DE/DE]; Eichenstrasse 23, D-67067 Ludwigshafen (DE). POTENCSIK, Istvan [DE/DE]; Am Steingarten 6, D-68169 Mannheim (DE). ALTMANN, Horst [DE/DE]; Dhauner Strasse 1a, D-67067 Ludwigshafen (DE). SEDELIES, Reinhold [DE/DE]; Bayern Strasse 8, D-67105 Schifferstadt (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: AL, CA, CN, CZ, FI, JP, KP, KR, LT, LV, MK, NO, PL, SI, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SOLIDIFYING AND HARDENING ACCELERATOR FOR HYDRAULIC BINDERS

(54) Bezeichnung: ERSTARRUNGS- UND ERHÄRTUNGSBESCHLEUNIGER FÜR HYDRAULISCHE BINDEMITTEL

(57) Abstract

The invention concerns novel liquid solidifying and hardening accelerators obtained by a process in which the following components: component a: basic aluminium salts and/or aluminium hydroxide; component b: aluminium sulphate and/or sulphuric acid; component c: organic carboxylic acids or mixtures of at least two of the organic carboxylic acids; component d: aluminium salts of organic carboxylic acids; component e: organic and/or inorganic sulphates and/or hydrogen sulphates and/or carbonates and/or hydrogen carbonates and/or alkaline earth oxides and/or alkaline earth hydroxides, are reacted in water at temperatures of up to 150 °C such that a solution is obtained, wherein: 1. all the components or a selection of the components react with one another such that the molar ratios of aluminium to sulphate in the end product are between 0.83 and 13.3 and the molar ratios of the aluminium to organic carboxylic acid are between 0.67 and 33.3; or 2. all the components apart from component e or a selection of the components apart from component e react with one another such that the molar ratios of aluminium to sulphate in the end product are between 0.83 and 13.3 and the molar ratios of aluminium to organic carboxylic acid in the end product are between 0.67 and 33.3; or 3. component e is subsequently dissolved in the reaction product according to point 2. The compounds can be used in combination with other compounds.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue flüssige Erhärungs- und Abbindebeschleuniger, die durch Umsetzung der folgenden Komponenten: Komponente a: basische Aluminiumsalze und/oder Aluminiumhydroxyd, Komponente b: Aluminiumsulfat und/oder Schwefelsäure, Komponente c: organische Carbonsäuren oder Mischungen zumindest zwei der organischen Carbonsäuren, Komponente d: Aluminiumsalze der organischen Carbonsäuren, Komponente e: organische und/oder anorganische Sulfate und/oder Hydrogensulfate und/oder Carbonate und/oder Hydrogencarbonate und/oder Erdalkalioxyde und/oder Erdalkalihydroxyde bei Temperaturen bis 150 °C in Wasser zur Reaktion gebracht werden, so daß dabei eine Lösung erhalten wird, wobei 1. alle Komponenten oder eine Auswahl der Komponenten miteinander reagieren, so daß die Molverhältnisse des Aluminiums zu Sulfat im Endprodukt 0,83 bis 13,3 und die Molverhältnisse des Aluminiums zur organischen Carbonsäure 0,67 bis 33,3 betragen oder 2. alle Komponenten außer Komponente e oder eine Auswahl der Komponenten außer Komponente e miteinander reagieren, so daß die Molverhältnisse des Aluminiums zu Sulfat im Endprodukt 0,83 bis 13,3 und die Molverhältnisse des Aluminiums zur organischen Carbonsäure im Endprodukt 0,67 bis 33,3 betragen oder 3. die Komponente e nachträglich im Reaktionsprodukt nach Punkt 2 aufgelöst wird. Die Verbindungen können mit anderen Verbindungen in Kombination verwendet werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind stabile Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel in gelöster Form, sowie deren Herstellung und Verwendung

Aus der EP 0 76 927 B1 ist ein alkalifreier Abbindebeschleuniger auf der Basis von Aluminiumhydroxyd bekannt. Die weiteren Bestandteile dieses Mittels sind gemäß Anspruch 1 wenigstens ein wasserlösliches Sulfat und/oder Nitrat und/oder Formiat der Erdalkali und Übergangsmetalle, die dem Hauptbestandteil durch einfaches Zumischen zugegeben werden.

Aus Seite 2, Zeile 55 geht auch eindeutig hervor, daß es sich bei diesem Mittel um eine pulverförmige Mischung handelt, die dem hydraulischen Bindemittel in fester Form zugegeben wird.

Lediglich um eine übermäßige Staubentwicklung zu vermeiden, werden dem Gemisch wasserquellbare Verbindungen zugegeben.

In der DD 266 344 A1 werden kationische Aluminiumsalze, erhalten durch die Umsetzung eines gefällten Aluminiumhydroxyds mit konzentrierter Ameisen-, Essig-, oder Salpetersäure, beschrieben, die zum entsprechenden hydraulisch abbindendem Zement oder Mörtel in Form eines Pulvers zugemischt werden. Die durch die Umsetzung des Aluminiumhydroxyds mit den entsprechenden Säuren entstehenden Verbindungen lassen sich durch eine allgemeine Formel beschreiben, z.B. $\text{Al}(\text{OH})_2\text{R} \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH}) \text{R}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{AlR}_3 \times \text{H}_2\text{O}$. Diese Aluminiumsalze enthalten keine Sulfat und Chloridionen.

In der FR- 2.471.955 wird ein Verfahren zur beschleunigten Abbindung von Zement beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als beschleunigendes Agens Bisulfit-Formaldehyd, Calciumformiat und Calciumnitrat in Form einer Lösung verwendet wird, z.B. siehe Seite 3, ab Zeilen 19, Beispiele.

Schließlich wurde in der EP 0 657 398 A1 ebenfalls ein Verfahren zur Abbindebeschleunigung von hydraulischen Bindemitteln bekanntgemacht, das dadurch charakterisiert ist, daß das beschleunigende Agens eine Mischung ist, die mindestens ein wasserlösliches Sulfat eines mehrwertigen Kations, insbesondere des Aluminiums und eine weitere wasserunlösliche Komponente, z.B. Calciumsulfoaluminat, Calciumaluminat, basisches Aluminiumsulfat und

noch mindestens eine weitere Komponente enthält. Diese weitere Komponente kann gemäß Anspruch 24 ein Dispergiermittel, ein anorganisches Bindemittel, ein Verflüssiger oder ein Entlüftungsmittel sein.

Der Abbindebeschleuniger soll auch in Form einer wässrigen Dispersion angewendet werden können.

Abbindebeschleuniger sind besonders interessant für die Praxis, wenn sie in flüssiger Form verwendbar sind.

Gegenüber den festen Beschleunigern ist im wesentlichen ihre bessere Dosierbarkeit, die schnellere Freigabe der Wirksubstanz(en) und natürlich die vernachlässigbare Staub- bzw. Aerosolentwicklung bei der Handhabung hervorzuheben.

Die klassischen flüssigen, alkalischen Beschleuniger, z.B. Natriumaluminat und Wasserglas wirken nicht nur wegen ihres hohen pH-Wertes ätzend, sondern führen auch durch den hohen Alkalimetalleintrag in den Beton zu z.T. massivem Abfall der Endfestigkeit.

Neuere, flüssige Beschleuniger bestehen hauptsächlich aus wässrigen Suspensionen von basischen Aluminiumsulfaten. Sie sind jedoch, im allgemeinen nicht froststabil, neigen zur Sedimentation und zeigen, obwohl sie in flüssiger Form beim Naßspritzverfahren anwendbar wären, eine ungenügende Frühfestigkeitsentwicklung und wirken auch je nach Zementtyp nur noch schwach beschleunigend.

Andere sich im Handel befindliche konzentrierte Aluminiumsalzlösungen z.B. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ mit ca. 8 % Al_2O_3 oder Aluminiumtriformiatlösungen mit ca. 5 % Al_2O_3 sind zumindest für das Naßspritzverfahren nicht geeignet, da sie wegen des erhöhten Wassereintrags in die Betonmasse und des damit verbundenen erhöhten Wasser-Zement-Faktors eine unerwünschte niedrige Druckfestigkeit bedingen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, einen konzentrierten, in Wasser gelösten Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel zur Verfügung zu stellen, der nicht die Nachteile der klassischen flüssigen Beschleuniger, wie Natriumaluminat bzw. Wasserglas besitzt und sich vor allem für das Naßspritzverfahren gut eignet.

Die Aufgabe konnte überraschenderweise durch neue flüssige Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel wie Zement gelöst werden, die durch ein Verfahren erhältlich sind, das dadurch gekennzeichnet ist, daß folgende Komponenten

Komponente a: basische Aluminiumsalze und/oder Aluminiumhydroxyd

Komponente b: Aluminiumsulfat und/oder Schwefelsäure

Komponente c: organische Carbonsäuren oder Mischungen zumindest zwei der organischen Carbonsäuren

Komponente d: Aluminiumsalze der organischen Carbonsäuren

Komponente e: organische und/oder anorganische Sulfate und/oder Hydrogensulfate und/oder Carbonate und/oder Hydrogencarbonate und/oder Erdalkalioxyde und/oder Erdalkalihydroxyde bei Temperaturen bis 150 °C in Wasser zur Reaktion gebracht werden, so daß dabei eine Lösung erhalten wird, wobei

1. alle Komponenten oder eine Auswahl der Komponenten miteinander reagieren, so daß die Molverhältnisse des Aluminiums zu Sulfat im Endprodukt 0,83 bis 13,3 und die Molverhältnisse des Aluminiums zur organischen Carbonsäure 0,67 bis 33,3 betragen oder
2. alle Komponenten außer Komponente e oder eine Auswahl der Komponenten außer Komponente e miteinander reagieren, so daß die Molverhältnisse des Aluminiums zu Sulfat im Endprodukt 0,83 bis 13,3 und die Molverhältnisse des Aluminiums zur organischen Carbonsäure im Endprodukt 0,67 bis 33,3 betragen oder
3. die Komponente e nachträglich im Reaktionsprodukt nach Punkt 2. aufgelöst wird.

Als basische Aluminiumsalze werden bevorzugt die basischen Sulfate, Carbonate, Carbonatsulfate und Nitrate und Mischungen von mindestens zwei dieser Komponenten eingesetzt.

Als organische Carbonsäuren kommen im wesentlichen die Monocarbonsäuren Hydroxycarbonsäuren und Dicarbonsäuren, z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Glycolsäure, Milchsäure und deren Mischungen in Betracht.

Als anorganische und organische Sulfate bzw. Hydrogensulfate werden die Erdalkalisalze und/oder Triethanolaminsalze und/oder Diethanolaminsalze der Schwefelsäure verwendet. Aber auch die Alkalisalze der Schwefelsäure kommen als Sulfat oder Hydrogensulfat zur Verwendung.

Als Carbonate und/oder Hydrogencarbonate können die Erdalkalisalze verwendet werden. Weiterhin ist es möglich, auch Erdalkalioxyde oder Erdalkalihydroxyde anzuwenden.

Die erfindungsgemäßen Abbindeschleuniger können je nach Bedarf zusammen mit anderen Verbindungen wie z.B. Abbindeverzögerern, Verflüssigern und Rückprallverminderern eingesetzt werden.

Die folgenden Beispiele beleuchten den Erfindungsgegenstand näher ohne diesen zu beschränken:

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1

675 g basisches Aluminiumcarbonat (17,77 % Al_2O_3) wurden in 90 g Ameisensäure 85 %ig aufgeschlämmt und mit 324 g Aluminiumsulfat (17,5 % Al_2O_3) versetzt. Unter Rühren wurde bei einer Temperatur von 50 bis 60 °C nach 1,5 Stunden eine fast klare Lösung erhalten. Die Lösung ist über einen Zeitraum von mehr als 3 Monaten stabil.

Beispiel 2

490 g basisches Aluminiumsulfat (16,7 % Al_2O_3) wurden in 36,9 g Milchsäure 80 %ig aufgeschlämmt und mit 375 g Aluminiumsulfat (17,5 % Al_2O_3) versetzt. Unter Rühren wurde bei einer Temperatur von 51 bis 72 °C nach 1,5 Stunden eine leicht trübe Lösung erhalten.

Beispiel 3

500 g basisches Aluminiumsulfat (17,8 % Al_2O_3) wurden mit 76 g Oxalsäure-Dihydrat und mit 375 g Aluminiumsulfat (17,5 % Al_2O_3) versetzt. Unter Rühren wurde bei einer Temperatur von 75 °C nach 1 Stunde eine klare Lösung erhalten. Die Lösung wurde auf ein Gewicht von 846,5 g aufkonzentriert.

Beispiel 4

101 kg basisches Aluminiumcarbonat (19,15 % Al_2O_3) wurden in 8,2 kg Wasser und 15,2 kg Ameisensäure 85 %ig aufgeschlämmt und mit 72 kg Aluminiumsulfat (17,5 % Al_2O_3) versetzt. Unter Rühren wurde bei einer Temperatur von 35 bis 80 °C nach 3 Stunden eine fast klare Lösung erhalten. Die Lösung ist über einen Zeitraum von mehr als 3 Monaten stabil.

Beispiel 5

101 kg basisches Aluminiumcarbonat (19,15 % Al_2O_3) wurden in 8,3 kg Wasser und 14,5 kg Ameisensäure 85 %ig aufgeschlämmt und mit 65,1 kg Aluminiumsulfat (17,5 % Al_2O_3) versetzt. Unter Rühren wurde bei einer Temperatur von 33 bis 62 °C nach 4 Stunden eine fast klare Lösung erhalten.

Beispiel 6

In 500 g der Lösung aus Beispiel 5 wurden 67,7 g Magnesiumsulfat (27,5 MgO) gelöst.

Beispiel 7

105,5 g Aluminiumtriformiat (11,7 % Al, 61,3 % Ameisensäure) wurden mit 356,3 g basischem Aluminiumcarbonatsulfat (18,4 % Al_2O_3) und 375 g Aluminiumsulfat (17,5 % Al_2O_3) vermischt. Unter Rühren wurde bei einer Temperatur von 75 °C nach 90 min eine leicht trübe Lösung erhalten.

Vergleichsbeispiel 1:

Dispersion eines basischen Aluminiumcarbonatsulfates mit 16,5 % Al_2O_3

Vergleichsbeispiel 2:

Dispersion eines basischen Aluminiumsulfates mit 16 % Al_2O_3

Tabelle 1 Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen auf die Abbindezeiten

Beschleuniger aus	Konz. bezgl. Portlandzement	Zement	Abbindeanfang (sec)	Abbindeende (sec)
Beispiel 1	10 %	A	195	390
Beispiel 2	10 %	A	240	450
Beispiel 3	10 %	A	240	360
Beispiel 4	7,3 %	B	75	180
Beispiel 5	5 %	C	135	240
Beispiel 5	7,5 %	B	80	200
Beispiel 7	6,5 %	B	90	240
Vergleichsbeispiel 1	5 %	A	>500	n.b.
Vergleichsbeispiel 1	10 %	A	>500	n.b.
Vergleichsbeispiel 2	5 %	A	>500	n.b.
Vergleichsbeispiel 2	10 %	A	>500	n.b.
Vergleichsbeispiel 1	10 %	B	>500	n.b.
Vergleichsbeispiel 1	10 %	C	>500	n.b.

A, B und C sind Portlandzemente verschiedener Hersteller.

Die Abbindezeiten wurden in Anlehnung an die Vicat-Methode ermittelt. Eingesetzt wurden jeweils 290 g Portlandzement und 2,9 g Verflüssiger (1%). Der W/Z Wert betrug 0,41. Der Zementleim wurde 30 min gerührt und danach beschleunigt.

Versuche im Naßspritzverfahren mit den erfindungsgemäßen Abbindebeschleunigern**Maschine:** Schwing Betonpumpe PB 750 RE mit Beschleuniger-Dosiereinrichtung

Top-Shot Düse

Schlauchdurchmesser: 65 mm

Spritzschlauchdurchmesser: 50 mm

Spritzschlauchlänge: 5 m

Materialdurchsatz in kg/min : 162

Rückprall in % : 3,5

Sieblinie : B8

Zementgehalt des PZ- C : 425

in kg/m³

W/Z- Wert : 0,485

Verflüssiger in % : 1,3

Verzögerer in % : 0,1

Beschleuniger : aus Beispiel 5, 6,6 %

Frühfestigkeit : Kaindl-Meyco Verfahren

Festbetonprüfung : Bohrkern Ø 10 cm

Ausbreitmaß : ca. 50 cm

Tabelle 2: **Druckfestigkeiten in N/mm²**

Zeit	Beschleuniger aus Beispiel 5, 6,6 %	ohne Beschleuniger
1 h	1,4	-
2 h	2,0	-
4 h	3,7	-
6 h	6,9	-
8 h	9,5	-
24 h	14,1	-
2 d	29	-
7 d	36	-
28 d	51	55

Alle Daten basieren auf 2 Parallelversuchen

Tabelle 3: Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen auf die Frühfestigkeitsentwicklung

Frühfestigkeiten in N/mm ² mit Beschleunigern aus :				
Zeit(h)	Bsp. 4 (5,9 %)	Bsp. 6 (6,7%)	Bsp. 4 (gefrost. 5,9%)	Bsp. 6 (gefrost. 6)
2	1,41	1,56	1,5	1,6
6	4,5	5,4	4,9	6,2
8	5,8	7,2	6,1	8,2
24	17,9	21,8	19,0	22,5

Die Festigkeiten wurden in Anlehnung an DIN 1164, Teil 7 untersucht. Dabei wurden folgende

Modifikationen vorgenommen:

Zuschlag: 0-8 mm
W/Z Wert: 0,55
Verflüssiger: 1,5 %
Beschleunigerzugabe: 60 min nach Herstellung des Betons
Portlandzement: 400 kg/m³
(Sorte B)

Patentansprüche

Anspruch 1

Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel, sowie daraus hergestelltem Mörtel und Beton, erhältlich durch ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß folgende Komponenten

Komponente a: basische Aluminiumsalze und/oder Aluminiumhydroxyd

Komponente b: Aluminiumsulfat und/oder Schwefelsäure

Komponente c: organische Carbonsäuren oder Mischungen zumindest zwei der organischen Carbonsäuren

Komponente d: Aluminiumsalze der organischen Carbonsäuren

Komponente e: organische und/oder anorganische Sulfate und/oder Hydrogensulfate und/oder Carbonate und/oder Hydrogencarbonate und/oder Erdalkalioxyde und/oder Erdalkalihydroxyde

bei Temperaturen bis 150 °C in Wasser zur Reaktion gebracht werden, so daß dabei eine Lösung erhalten wird, wobei

1. alle Komponenten oder eine Auswahl der Komponenten miteinander reagieren, so daß die Molverhältnisse des Aluminiums zu Sulfat im Endprodukt 0,83 bis 13,3 und die Molverhältnisse des Aluminiums zur organischen Carbonsäure 0,67 bis 33,3 betragen oder
2. alle Komponenten außer Komponente e oder eine Auswahl der Komponenten außer Komponente e miteinander reagieren, so daß die Molverhältnisse des Aluminiums zu Sulfat im Endprodukt 0,83 bis 13,3 und die Molverhältnisse des Aluminiums zur organischen Carbonsäure im Endprodukt 0,67 bis 33,3 betragen oder
3. die Komponente e nachträglich im Reaktionsprodukt nach Punkt 2. aufgelöst wird.

Anspruch 2

Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als basische Aluminiumsalze die basischen Sulfate, Carbonate, Carbonatsulfate und Nitrate und Mischungen von mindestens zwei dieser Komponenten eingesetzt werden.

Anspruch 3

Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Carbonsäuren Monocarbonsäuren Hydroxycarbonsäuren und Dicarbonsäuren und deren Mischungen eingesetzt werden.

Anspruch 4

Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Sulfate bzw. Hydrogensulfate die Erdalkalisalze und/oder Triethanolaminsalze und/oder Diethanolaminsalze der Schwefelsäure verwendet werden.

Anspruch 5

Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Carbonate die Erdalkalicarbonate und als Hydrogencarbonate die Erdalkalihydrogencarbonate verwendet werden.

Anspruch 6

Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Carbonsäuren Ameisensäure, Essigsäure, Glycolsäure, Milchsäure und Mischungen von mind. zwei dieser Komponenten eingesetzt werden.

Anspruch 7

Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Sulfate bzw. Hydrogensulfate die Alkalisalze der Schwefelsäure verwendet werden.

Anspruch 8

Erstarrungs- und Erhärtungsbeschleuniger für hydraulische Bindemittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Kombination mit anderen Verbindungen, wie z.B. mit Abbindeverzögerern, Verflüssigern oder Rückprallverminderern eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inv. Application No
PCT/EP 96/04647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C04B22/08 C04B22/14 C04B24/04 C04B24/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 03257 A (GIULINI CHEMIE ; HELMBOLDT OTTO (DE); POTENCSIK ISTVAN (DE); BREKER) 2 February 1995 see page 4, line 25 - page 5, line 13 see page 6, line 6 - page 6, line 13 see page 8, line 8 see page 9, line 10 see page 10, line 22 ---	1-8
A	EP 0 670 292 A (SIKA AG) 6 September 1995 see page 2, line 52 - page 3, line 19 ---	1-8
A	EP 0 657 398 A (SIKA AG) 14 June 1995 cited in the application see claims 1,8,9 ---	1-8
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- * "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 1997

Date of mailing of the international search report

11.07.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Mini, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/04647

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 32 33 474 A (GIULINI CHEMIE) 15 March 1984 see claim 1 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9410 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 94-083589 XP002033948 & ZA 9 305 646 A (HM LICENCE CO PTY LTD) , 29 December 1993 see abstract -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 96/04647

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9503257 A	02-02-95	DE 4324959 C AT 149983 T CA 2167939 A DE 59402097 D EP 0711260 A JP 9501390 T	18-08-94 15-03-97 02-02-95 17-04-97 15-05-96 10-02-97
EP 0670292 A	06-09-95	US 5605571 A	25-02-97
EP 0657398 A	14-06-95	CH 686513 A AT 153010 T DE 69403183 D JP 8048553 A NO 944681 A US 5560774 A	15-04-96 15-05-97 19-06-97 20-02-96 07-06-95 01-10-96
DE 3233474 A	15-03-84	NONE	

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Inte des Aktenzeichen
PCT/EP 96/04647

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C04B22/08 C04B22/14 C04B24/04 C04B24/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 03257 A (GIULINI CHEMIE ; HELMBOLDT OTTO (DE); POTENCSIK ISTVAN (DE); BREKER) 2. Februar 1995 siehe Seite 4, Zeile 25 - Seite 5, Zeile 13 siehe Seite 6, Zeile 6 - Seite 6, Zeile 13 siehe Seite 8, Zeile 8 siehe Seite 9, Zeile 10 siehe Seite 10, Zeile 22 ---	1-8
A	EP 0 670 292 A (SIKA AG) 6. September 1995 siehe Seite 2, Zeile 52 - Seite 3, Zeile 19 ---	1-8
A	EP 0 657 398 A (SIKA AG) 14. Juni 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,8,9 ---	1-8
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11. 07. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mini, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 32 33 474 A (GIULINI CHEMIE) 15.März 1984 siehe Anspruch 1 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9410 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 94-083589 XP002033948 & ZA 9 305 646 A (HM LICENCE CO PTY LTD) , 29.Dezember 1993 siehe Zusammenfassung -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04647

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9503257 A	02-02-95	DE 4324959 C AT 149983 T CA 2167939 A DE 59402097 D EP 0711260 A JP 9501390 T	18-08-94 15-03-97 02-02-95 17-04-97 15-05-96 10-02-97
EP 0670292 A	06-09-95	US 5605571 A	25-02-97
EP 0657398 A	14-06-95	CH 686513 A AT 153010 T DE 69403183 D JP 8048553 A NO 944681 A US 5560774 A	15-04-96 15-05-97 19-06-97 20-02-96 07-06-95 01-10-96
DE 3233474 A	15-03-84	KEINE	